



DEUTSCHES
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: P 32 33 504.0
②② Anmeldetag: 9. 9. 82
④③ Offenlegungstag: 15. 3. 84

DE 32 33 504 A 1

⑦① Anmelder:
Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München, DE

⑦② Erfinder:
Gröppel, Dieter; Siemsen, Gisela, 8520 Erlangen, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung hochtemperaturfester Isolierschichten für Kabel und Leitungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isolierschichten auf der Basis von Glas und Glimmer für Kabel und Leitungen und stellt sich die Aufgabe, ein derartiges Verfahren insbesondere in der Weise auszugestalten, daß auch bei der Herstellung hochtemperaturfester Schichten eine kontinuierliche Arbeitsweise möglich ist. Die Erfindung sieht dazu vor, daß Glas- und Glimmerpulver zusammen gesintert werden, daß das pulverisierte Sinterprodukt elektrophoretisch auf dem metallischen Leiter abgeschieden und anschließend gesintert wird, und daß auf die Glas/Glimmer-Schicht elektrophoretisch eine Schicht aus Glimmer und Silikonkautschuk aufgebracht und anschließend gehärtet wird. (32 33 504)

DE 32 33 504 A 1

VPA 82 P 3 2 7 4 DE

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isolierschichten auf der Basis von Glas und Glimmer für Kabel und Leitungen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß Glas- und Glimmerpulver zusammen gesintert werden, daß das pulverisierte Sinterprodukt elektrophoretisch auf dem metallischen Leiter abgeschieden und anschließend gesintert wird, und daß auf die Glas/Glimmer-Schicht elektrophoretisch eine Schicht aus Glimmer und Siliconkautschuk aufgebracht und anschließend gehärtet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß Glas und Glimmer etwa im Verhältnis von 1:3 eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Sintern bei einer Temperatur von ca. 1000°C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß Glimmer und Siliconkautschuk annähernd im Verhältnis von 1:1 eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Glimmer/Siliconkautschuk-Schicht bei einer Temperatur von ca. 350°C gehärtet wird.

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin und München

Unser Zeichen
VPA 82 P 3 2 7 4 DE

5 Verfahren zur Herstellung hochtemperaturfester
Isolierschichten für Kabel und Leitungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung
von Isolierschichten auf der Basis von Glas und Glimmer
10 für Kabel und Leitungen.

Bei Bränden ist es erforderlich, daß Sicherheitsein-
richtungen, wie Rauchabzugsklappen, auch in einem fort-
geschrittenen Stadium betätigt werden können. Anderer-
15 seits ist es beispielsweise bei Sprinkleranlagen erfor-
derlich, daß sie im Brandfall betriebsfähig bleiben;
dazu muß dann aber die Stromversorgung für die Pumpen
gewährleistet sein. Um diese Forderungen zu erfüllen,
sind brandsichere Kabel und Leitungen notwendig, d.h.
20 insbesondere solche Kabel und Leitungen, deren Isolie-
rung Temperaturen bis zu 800°C für die Dauer von bis
zu 3 Stunden standhält.

Bei Kabel und Leitungen, die auch im Brandfall über
25 eine längere Zeit ihre Funktion beibehalten sollen,
sind die elektrischen Leiter beispielsweise mit einer
glimmerhaltigen Isolierschicht - in Form einer
Umwicklung mit glimmerhaltigen Bändern - versehen
(DE-OS 26 29 540). Aus der DE-OS 30 07 341 sind brand-
30 sichere kunststoffisolierte elektrische Kabel und Lei-
tungen mit einer über jedem blanken Leiter angeordne-
ten, unbrennbare Materialien enthaltenden Isolierschicht
bekannt, bei denen die Isolierschicht aus einem Gemisch
von mineralischen Stoffen, vorzugsweise auf Silikat-
35 basis, und einer im Brandfall kurzfristig nicht

schmelzenden Komponente als Bindemittel besteht. Als mineralischer Stoff dient dabei Glimmer und als Bindemittel Glas, insbesondere Glas niederer Schmelztemperatur (350 bis 450°C). Zur Herstellung der Isolierschichten wird ein Gemisch aus dem mineralischen Material und Glaspulver elektrostatisch oder im Wirbelbettverfahren auf den elektrischen Leiter aufgebracht; anschließend erfolgt eine Wärmebehandlung des beschichteten Drahtes, etwa bis 400°C, wobei die Glasteilchen aufschmelzen und nach dem Erkalten die mineralischen Stoffteilchen miteinander verbinden. Anstelle des elektrostatischen Auftrages oder des Wirbelbettverfahrens können auch andere bekannte Techniken verwendet werden, wie Aufbringen des Pulvergemisches durch Flamspritzen oder Elektrophorese.

Die Herstellung von Isolierschichten in der beschriebenen Weise erweist sich dann als problematisch, wenn hochtemperaturfeste Isolierungen erforderlich sind; in diesem Fall kann nämlich kein Glas mit niedriger Schmelztemperatur verwendet werden. Dann dauert aber die auf die Beschichtung folgende Wärmebehandlung, d.h. der Sinterprozeß, so lange, daß keine kontinuierliche Beschichtung mehr möglich ist. Gerade dies ist aber bei einem technischen Verfahren unerlässlich. Außerdem hat sich gezeigt, daß nach dem bekannten Verfahren hergestellte Isolierschichten aus Glas und Glimmer stärkeren mechanischen Beanspruchungen nicht standhalten und nicht wasserdicht sind, d.h. sie werden bereits nach einer Kondenswasserbildung leitend.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Isolierschichten (für Kabel und Leitungen) auf der Basis von Glas und Glimmer in der Weise auszugestalten, daß auch bei der Herstellung hochtemperatur-

fester Schichten eine kontinuierliche Arbeitsweise möglich ist, und daß die erhaltenen Isolierschichten wasserdicht und mechanisch stabil sind.

- 5 Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß Glas- und Glimmerpulver zusammen gesintert werden, daß das pulverisierte Sinterprodukt elektrophoretisch auf dem metallischen Leiter abgeschieden und anschließend gesintert wird, und daß auf die Glas/Glimmer-Schicht
10 elektrophoretisch eine Schicht aus Glimmer und Siliconkautschuk aufgebracht und anschließend gehärtet wird.

- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich in hervorragender Weise zur kontinuierlichen Herstellung hochtemperaturfester Isolierungen auf elektrischen Leitern. Der Sinterprozeß dauert hierbei im allgemeinen nämlich lediglich ca. 30 s, während bei bekannten Verfahren - bei der Herstellung entsprechender Isolierschichten -
20 der Sinterprozeß eine Zeit von etwa 3 bis 5 min in Anspruch nimmt.

- 25 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Isolierschichten weisen eine gute mechanische Stabilität, sowohl gegen Druck als auch gegen Schlag, auf und sie sind wasserdicht. Darüber hinaus besitzen diese Schichten eine hohe Abriebfestigkeit und eine gute Biegefestigkeit, d.h. beschichtete Drähte können bis zu einem Biegeradius von weniger als 5 cm gebogen
30 werden. Kabel und Leitungen mit nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Isolierschichten sind bei einer Temperatur von 800°C und einer (Wechsel-)Spannung von 220 V über 3 h spannungsfest.

. 5 .

-4-

VPA 82 P 3 2 7 4 DE

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß damit Isolierschichten mit gleichmäßiger Zusammensetzung hergestellt werden können. Bei der gleichzeitigen elektrophoretischen Abscheidung von zwei Komponenten, d.h. Glas und Glimmer, ergibt sich dagegen die Gefahr, daß - infolge unterschiedlicher Abscheidungsgeschwindigkeiten - eine Komponente bevorzugt abgeschieden wird. Bei einem kontinuierlichen Betrieb über einen längeren Zeitraum würde sich dann eine Änderung der Zusammensetzung der Isolierschicht und damit eine mögliche Verschlechterung der Eigenschaften ergeben.

Zusammenfassend stellt sich das erfindungsgemäße Verfahren folgendermaßen dar: Durch Versintern von Glas- und Glimmerpulver wird ein Produkt erhalten, das in pulverisierter Form - und, wie üblich, in Wasser suspendiert - durch Elektrophorese kontinuierlich auf Drähten, d.h. elektrischen Leitern, abgeschieden und zu einer feuerfesten Beschichtung versintert werden kann. Die auf diese Weise erhaltene Schicht ist abriebfest und ausreichend elastisch, wird aber bei der Einwirkung von Wasser leitend. Deshalb wird auf die Glas/Glimmer-Schicht eine zweite Schicht aus Glimmer/Siliconkautschuk aufgebracht, die wasserdicht ist. Das Aufbringen der zweiten Schicht auf die erste erfolgt ebenfalls elektrophoretisch (zur Erzeugung von Isolierschichten durch Glimmer-Elektrophorese allgemein siehe: "Siemens-Zeitschrift", 44. Jahrg., 1970, Seiten 231 bis 233, sowie DE-PS 10 07 593); dies ist deshalb möglich, weil die erste Schicht porös ist.

Das Verhältnis zwischen Glas und Glimmer beträgt beim erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise etwa 1:3 und dasjenige zwischen Glimmer und Siliconkautschuk vor-

zugsweise annähernd 1:1. Die Temperatur beim Sinterprozeß beträgt ca. 1000°C , diejenige bei der Härtung der Glimmer/Siliconkautschuk-Schicht ca. 350°C .

- 5 Die einzelnen Adern, die jeweils eine Isolierschicht aufweisen, werden, soweit erforderlich, zusammengefaßt und mit einer geeigneten Isolierung versehen. Hierzu kann nicht, wie sonst üblich, Polyvinylchlorid verwendet werden. Es hat sich vielmehr gezeigt, daß für
10 die Außenisolierung kohlenstoffarmes Material einzusetzen ist, um elektrische Durchschläge zu verhindern. Vorteilhaft wird zu diesem Zweck deshalb Siliconkautschuk bzw. Silicongummi verwendet. Im Brandfall wird diese Außenisolierung - durch Verbrennen der
15 organischen Bestandteile - unter SiO_2 -Bildung zwar teilweise zerstört, die Isolierschichten auf den Adern bleiben jedoch erhalten, wodurch eine einwandfreie Funktion der Kabel und Leitungen gewährleistet ist. Das SiO_2 wird beim Verbrennen der Außenisolierung zwar
20 in voluminöser Form gebildet, es ist aber trotzdem so fest, daß es als Abstandshalter für die einzelnen Adern dient. Gleichzeitig wirkt das voluminöse SiO_2 auch wärmeisolierend.
- 25 Anhand von Ausführungsbeispielen soll die Erfindung noch näher erläutert werden.

- 600 ml einer Glimmer/Wasser-Suspension (Feststoffanteil: ca. 255 g) werden mit 84 g Glaspulver (Teilchen-
30 größe: 1 bis 5 μm) versetzt, dann wird gut verrührt und das Gemisch im Trockenschrank bei ca. 230°C eingedampft und getrocknet. Nachfolgend wird das Glas/Glimmer-Gemisch zu einem groben Pulver zerdrückt und eine Stunde bei ca. 1000°C gesintert. Nach langsamem
35 Abkühlen wird ein hartes Produkt erhalten, das zer-

. 7 .

-6-

VPA 82 P 3 2 7 4 DE

kleinert und dann gemahlen wird (Kugelmühle: zunächst
1/2 h trocken, dann 3 h naß). Die Suspension wird
anschließend eingedampft und das pulverförmige Glas/
Glimmer-Sinterprodukt bei ca. 230°C getrocknet
5 (Korngröße: ca. 1 µm).

Eine wäßrige Suspension des Glas/Glimmer-Sinterproduk-
tes wird zur elektrophoretischen Beschichtung von
Kupferdrähten (Durchmesser: ca. 1 mm) eingesetzt; der
10 Feststoffanteil der Suspension liegt etwa bei 425 g/l,
die Abscheidespannung beträgt ca. 80 V. Ein bevorzugtes
Beschichtungsverfahren ist Gegenstand der gleich-
zeitig eingereichten deutschen Patentanmeldung
Akt.Z. P - "Verfahren zur kontinuierlichen
15 elektrophoretischen Beschichtung von Drähten"
(VPA 82 P 3275 DE).

Zur Sinterung wird der beschichtete Draht anschließend
durch ein in einem elektrisch beheizten Ofen (Ofen-
20 temperatur: ca. 1020°C) angeordnetes Quarzrohr geführt.
Durch das Quarzrohr wird - entgegen der Bewegungsrich-
tung des Drahtes - ein Schutzgas, wie Argon, geleitet,
um eine Oxidation des Kupfers zu verhindern. Nach dem
Verlassen des Ofens wird der beschichtete Draht gekühlt
25 und dann einer zweiten Beschichtungsvorrichtung zuge-
führt.

In der zweiten Beschichtungsvorrichtung wird auf der
Glas/Glimmer-Schicht elektrophoretisch eine Schicht
30 aus Glimmer und Siliconkautschuk abgeschieden
(Abscheidespannung: ca. 80 V). Dabei hat es sich als
vorteilhaft erwiesen, wenn der mit Glas und Glimmer
beschichtete Draht - vor der Abscheidung der Glimmer/
Siliconkautschuk-Schicht - angefeuchtet wird; hier-
35 durch wird nämlich die Abscheidung dieser Schicht ver-

bessert. Zur Beschichtung selbst dient eine wäßrige Glimmer/Siliconkautschuk-Suspension mit einem Feststoffanteil von 250 g/l (Gehalt an Glimmer ca. 45 % und an Siliconkautschuk ca. 55 %). Nachfolgend wird in
5 einem Ofen bei einer Temperatur von ca. 350°C getrocknet und die Glimmer/Siliconkautschuk-Schicht gehärtet.

Die Spannungsfestigkeit der nach dem erfindungsgemäßen
10 Verfahren hergestellten Isolierschichten wurde bei 800°C und 220 V (Wechselspannung) getestet. Dazu wurde ein gebogener isolierter Draht an einem waagrecht gespannten, ebenfalls isolierten Draht aufgehängt. Über ein Milliampere-meter und eine Sicherung wurde an
15 jeweils ein Drahtende die Spannung von 220 V angelegt (Voltmeter zur Spannungskontrolle). Der Stromkreis wurde dann über einen Schalter geschlossen und die beiden Drähte wurden an ihrer Berührungsstelle mit einem Bunsenbrenner auf ca. 800°C erhitzt.

20 Bei den Untersuchungen zeigte sich, daß bereits die Glas/Glimmer-Schicht allein die geforderten Bedingungen bezüglich der Temperaturfestigkeit erfüllt, d.h. ein derart isolierter Draht kann mehr als 3 h auf 800°C
25 erhitzt werden, ohne daß ein elektrischer Durchschlag erfolgt; während des gesamten Tests liegt der Widerstand oberhalb $10^6 \Omega$. Eine Isolierung allein aus Glas und Glimmer hat aber, wie bereits ausgeführt, auch Nachteile. Außerdem platzen hierbei beim Entfernen
30 der Flamme bzw. beim Abkühlen der Drähte große Teile der Isolierung ab.

Unterwirft man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren isolierte Drähte, d.h. Drähte, die sowohl eine Glas/
35 Glimmer-Schicht als auch eine Glimmer/Siliconkautschuk-

09.09.82

3233504

g.
-8-

VPA 82 P 327 4 DE

Schicht aufweisen, dem beschriebenen Test, so verbrennen in der Flamme zwar die organischen Bestandteile des Siliconkautschuks, eine Widerstandsänderung tritt hierbei aber nicht auf. Die verbleibende Isolier-

- 5 schicht ist unter den gegebenen Bedingungen - 800°C, 220 V - länger als 3 h beständig. Beim Abkühlen der Drähte tritt keine Zerstörung ein, d.h. die Isolierung bleibt erhalten.

- 10 5 Patentansprüche